

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(A n'utiliser que pour  
le classement et les  
commandes de reproduction.)

**2.044.305**

(21) N° d'enregistrement national :  
(A utiliser pour les paiements d'annuités,  
les demandes de copies officielles et toutes  
autres correspondances avec l.I.N.P.I.)

**69.15819**

# BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE  
PUBLICATION

(22) Date de dépôt..... 14 mai 1969, à 10 h 15 mn.  
Date de la décision de délivrance ..... 8 février 1971.  
Publication de la délivrance ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 7 du 19-2-1971.

(51) Classification internationale (Int. Cl.) .... **C 10 I 10/00.**  
(71) Déposant : INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE, DES CARBURANTS ET  
LUBRIFIANTS, 1 et 4, avenue de Bois-Préau, 92-Rueil-Malmaison  
et ENTREPRISE DE RECHERCHES ET D'ACTIVITÉS PÉTROLIÈRES -  
ELF, résidant en France (Paris).  
Mandataire :

(54) Nouveaux additifs azotés à usages combinés pour essences, leur fabri-  
cation et leurs emplois.

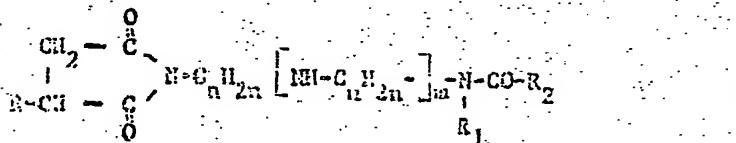
(72) Invention de : Bernard Haemmerle, Bernard Sillion et Gabriel de Gaudemaris.

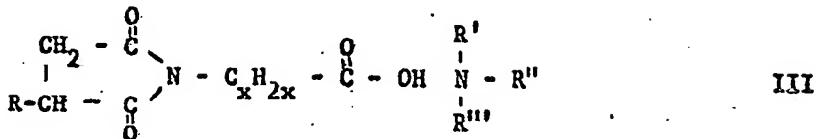
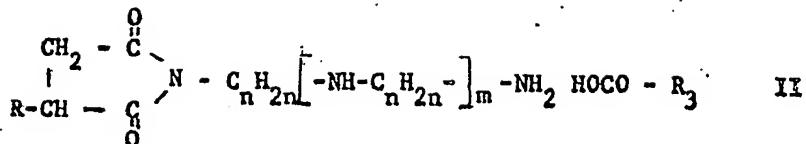
(33) (32) (31) Priorité conventionnelle :

BEST AVAILABLE COPY

La présente invention se rapporte à des additifs améliorés, contenant de l'azote, destinés à des compositions carburantes pouvant être utilisées dans les moteurs à allumage par étincelle. L'utilisation des carburants à base d'essence, spécialement pour les moteurs d'automobile, présente au niveau du carburateur plusieurs problèmes.

Le premier est celui de la formation importante de dépôts sur les différents éléments du carburateur, dépôts qui sont responsables des ratées et du calage du moteur. De tels inconvenients sont fréquemment rencontrés dans les moteurs d'automobiles, en particulier dans les trafics urbains denses et par temps chaud. De plus, le développement du dispositif d'aspiration des gaz du carter ("Positive Crankcase Ventilation" : PCV) ayant pour but de diminuer la pollution atmosphérique contribue également pour une grande part à la formation de ce genre de dépôts. Le deuxième problème est relatif à l'apparition de cristaux de glace qui adhèrent aux parois métalliques du carburateur lorsque certaines conditions atmosphériques sont réalisées, faisant intervenir le degré hygrométrique de l'air et sa température. L'accumulation de ces cristaux de glace peut être assez importante pour colmater l'orifice d'admission au niveau du papillon du carburateur. Le troisième problème consiste en la corrosion des pièces métalliques du moteur par l'eau dissoute dans l'essence. Ces trois problèmes peuvent être résolus par l'utilisation d'additifs dissous dans l'essence à des concentrations même très faibles, de l'ordre de 50 parties par million (ppm) en poids. Ces additifs ont une action détergente qui élimine les dépôts formés dans le carburateur, une action surfactante qui évite l'adhésion des cristaux de glace aux parois métalliques, et enfin une action d'anti-corrosion par le développement d'un film protecteur sur les différentes pièces métalliques du moteur. Plus précisément, l'origine des actions combinées de ce type d'additif pour essences semble due à la nature chimique de ces substances qui comportent une partie aliphatique soluble dans l'essence et une ou plusieurs parties polaires responsables de ces différentes actions. De plus il est intéressant, principalement pour des raisons économiques, de chercher à combiner dans une seule molécule les actions précitées. De telles structures chimiques sont réalisées par les composés, objets de la présente invention, et confèrent à un mélange carburant les contenant les différentes actions qui ont été décrites, à savoir : la détergènce, l'action anti-givre et l'action anti-corrosion. On atteint le but de l'invention en utilisant au moins un composé représenté par l'une des formules suivantes :





Dans la formule I, R représente un radical alcényl dont le nombre d'atomes de carbone peut varier de 6 à 30, n est égal à 2 ou 3 et m peut varier de 0 à 10. 5 R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont choisis dans le groupe comprenant l'hydrogène et les radicaux d'hydrocarbures ; le nombre total d'atomes de carbone de R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> pris dans leur ensemble varie entre 0 et 20, R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> pouvant également être engagés dans un hétérocycle carboné comme par exemple un lactame.

Dans la formule II, R a la même signification que précédemment ainsi que n et  
 10 m. R<sub>3</sub> représente l'hydrogène ou un radical d'hydrocarbure aliphatique linéaire  
 ou ramifié dont le nombre d'atomes de carbone peut varier entre 0 et 20.

Dans la formule III, R a la même signification que précédemment, il peut varier entre 1 et 40 et l'on choisira de préférence  $x = 5$  ou 10.  $R'$ ,  $R''$ ,  $R'''$  représentent l'hydrogène ou des radicaux d'hydrocarbures aliphatiques linéaires ou ramifiés, le nombre total d'atomes de carbone de  $R'$ ,  $R''$ ,  $R'''$  pris dans leur ensemble pouvant varier entre 0 et 30.  $R'$ ,  $R''$ ,  $R'''$  peuvent être engagés dans un hétérocycle carboné par exemple un lactame.

Ces composés peuvent être obtenus par réaction d'un anhydride alcényl-succinique avec une polyamine aliphatique suivie de l'action d'un acide carboxylique ou d'une lactone sur la fonction amine primaire terminale, et/ou avec un  $\omega$ -amino acide aliphatique linéaire ou ramifié, l'extrémité acide étant sa-  
lifiée par une amine tertiaire ou transformée en amide.

On peut préparer l'anhydride alcénylsuccinique par le chauffage de quantités moléculaires, de préférence sensiblement égales d'anhydride maléique et d'hydrocarbure monocoléfinique.

En particulier, si l'on choisit le tétradécène, on obtient l'anhydride alcénylsuccinique correspondant sous forme de cristaux que l'on peut recristalliser dans l'hexane. Les composés répondant à la formule I et II peuvent être obtenus en chauffant des quantités de préférence équimoléculaires d'anhydride alcénylsuccinique et de polyamine dans un solvant inerte, par exemple un hydrocarbure aromatique que l'on choisirra de préférence parmi les xylènes. L'eau issue de la réaction peut être éliminée par entraînement azotropique.

Dans le cas où  $R_1$  et  $R_2$  sont engagés dans un hétérocycle carboné, par exemple un lactame, on procédera avantageusement en préparant tout d'abord le lactame, en faisant réagir une lactone sur la polyamine, par exemple dans le xylène au reflux comme précédemment, puis on opposera au produit de la réaction 5 l'anhydride alcényl succinique. Une ébullition prolongée de la solution xylénique des réactifs achève la réaction de formation de l'imide. Les composés de la formule III peuvent être atteints en faisant réagir, par exemple dans le xylène au reflux, l'anhydride alcényl succinique avec un  $\omega$ -amino acide dont le nombre d'atomes de carbone est compris entre 1 et 30, l'eau résultant de la 10 réaction étant éliminée par entraînement azéotropique. L'extrémité acide est salifiée en opposant au produit de la réaction précédente l'amine choisie. Dans tous les cas, les produits finaux sont isolés en éliminant le solvant, de préférence sous pression réduite. Ces composés peuvent être utilisés dans l'essence à des concentrations pouvant varier entre 10 et 100 parties par million 15 (ppm) en poids, sans formation de trouble dans le carburant, même à basse température, et associés aux autres additifs sans inconvénient.

Les buts de l'invention seront mieux compris par les exemples, non limitatifs, qui suivent :

#### Exemple 1

20 97 g d'anhydride tétradécénylesuccinique ( $R = C_{14}H_{27}$ ) sont disposés dans du xylène dans lequel on ajoute 62 g de tétraéthylène pentamine. Le mélange est porté au reflux pendant 6 heures dans un appareil équipé du dispositif séparateur d'eau de DEAN et STARK. Après cette période, 5,4 g d'eau sont recueillis. On ajoute alors à la solution 52,2 g d'acide pélargonique et l'on maintient le 25 reflux à nouveau pendant 6 heures. 5,2 g d'eau sont encore recueillis après cette période. Le solvant est alors évaporé sous pression réduite et l'on obtient 200 g d'une huile dont le spectre I.R. révèle la présence des fonctions imide ( $1700 \text{ cm}^{-1}$  et  $1770 \text{ cm}^{-1}$ ) et amide secondaire ( $3300 \text{ cm}^{-1}$  et  $1655 \text{ cm}^{-1}$ ). Il s'agit donc d'un produit de formule I où  $R = C_{14}H_{27}$ ,  $n = 2$ ,  $m = 3$ ,  $R_1 = H$  30 et  $R_2 = C_8H_{17}$ .

#### Exemple 2

On opère comme dans l'exemple 1, mais après l'addition de l'acide pélargonique on évapore sous vide le solvant et on obtient 205 g d'huile dont le spectre révèle la présence des fonctions imide ( $1700 \text{ cm}^{-1}$  et  $1770 \text{ cm}^{-1}$ ) et sel d'acide carboxylique ( $1610 \text{ cm}^{-1}$ ). Il s'agit donc d'un produit de formule II où  $R = C_{14}H_{27}$ ,  $n = 2$ ,  $m = 3$ ,  $R_3 = C_3H_{17}$ .

#### Exemple 3

Dans le même appareil que celui employé dans l'exemple 1, on dispose 12,3 g

69 15819

2044305

de  $\gamma, \gamma$ -diméthyl- $\delta$ -valérolactone, soit  $10^{-1}$  mole dans le xylène. On ajoute 19 g de tétraéthylène pentamine, soit  $10^{-1}$  mole et l'on chauffe au reflux pendant 6 heures ; 1,8 g d'eau sont recueillis pendant cette période. Après refroidissement, on ajoute à la solution 29,4 g d'anhydride tétradécénylesuccinique ( $R = C_{14}H_{27}$ ). On maintient de nouveau le reflux pendant 6 heures et l'on soutire, après cette période, 1,8 g d'eau. Le solvant est ensuite évaporé sous vide et l'on obtient 57,7 g d'une huile dont le spectre I.R. montre que le produit contient les fonctions imide ( $1700 \text{ cm}^{-1}$  et  $1770 \text{ cm}^{-1}$ ) et lactame ( $1640 \text{ cm}^{-1}$ ). Le produit obtenu répond à la formule I où le groupe imide  $N(R_1)COR_2$  est celui du  $\gamma, \gamma$ -valérolactame,  $R = C_{14}H_{27}$ ,  $n = 2$  et  $m = 3$ .

#### Exemple 4

Dans le même appareil que celui employé dans l'exemple 1, on dispose une solution xylénique renfermant  $10^{-1}$  mole de l'anhydride tétradécénylesuccinique ( $R = C_{14}H_{27}$ ) soit 29,4 g et  $10^{-1}$  mole d'acide amino caproïque soit 13,1 g. On maintient le reflux de la solution pendant 6 heures ; au bout de cette période 1,8 g d'eau sont recueillis. Le xylène est évaporé sous vide et l'on obtient un solide blanc qui peut être purifié par recristallisation dans l'hexane. Rendement 90 %.

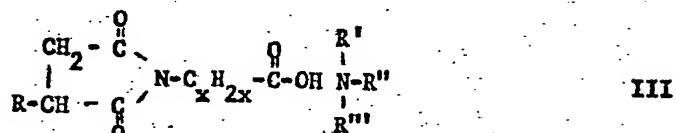
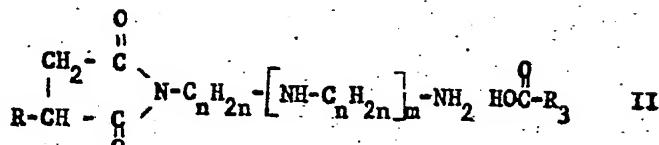
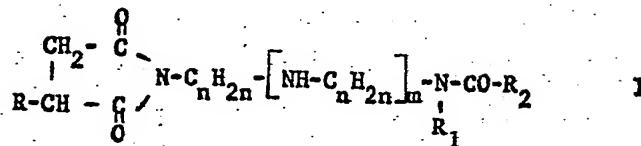
40,7 g de l'acide tétradécénylesuccimidocaproïque ainsi obtenu sont dissous dans le xylène et l'on ajoute à la solution 18,5 g de tributylamine, soit  $10^{-1}$  mole. Après agitation des réactifs, le solvant est évaporé sous vide et l'on obtient 59,3 g d'une huile dont le spectre I.R. révèle la présence des fonctions imide ( $1700 \text{ cm}^{-1}$  et  $1770 \text{ cm}^{-1}$ ) et le sel d'acide carboxylique ( $1610 \text{ cm}^{-1}$ ). Le produit obtenu répond à la formule III où  $R = C_{14}H_{27}$ ,  $x = 5$  et  $R' = R'' = R''' = n\text{-butyl}$ .

#### Exemple 5, 6, 7 et 8

On a réalisé plusieurs compositions carburantes constituées chacune par le mélange d'essence du commerce la plus courante et un des composés obtenus selon les exemples 1, 2, 3 et 4 à des doses égales à 50 parties par million (ppm) en poids. On a ainsi disposé d'une essence modifiée qui ne produisait pratiquement pas de dépôts dans le carburateur et dont l'emploi au voisinage de 0°C ne conduisait qu'à des formations très réduites de cristaux de glace dans le carburateur. Par ailleurs, l'usure du moteur s'est trouvée sensiblement réduite par rapport à l'emploi de la même essence sans additif de l'invention.

Revendications

## 1/ Les nouveaux composés de formules générales



5 dans lesquelles R représente un radical alcényl dont le nombre d'atomes de carbone peut varier de 6 à 30, n est égal à 2 ou 3 et m varie de 0 à 10, R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent l'hydrogène ou des radicaux d'hydrocarbures linéaires ou ramifiés, dont le nombre total d'atomes de carbone varie de 0 à 20 engagés ou non dans un hétérocycle carboné, R<sub>3</sub> un radical d'hydrocarbure dont le nombre d'atomes de carbone varie de 0 à 20, x varie de 1 à 30, R', R'', R''' représentent l'hydrogène ou des radicaux d'hydrocarbures linéaires ou ramifiés dont le nombre total d'atomes de carbone varie entre 0 et 30 engagés ou non dans un hétérocycle carboné.

10 15 2/ Les composés selon la revendication 1/, dans lesquels R est un radical tétradécényl.

15 3/ Les mélanges de composés selon la revendication 1/ ou 2/ avec une coupe d'hydrocarbures du type carburant pour moteurs à allumage commandé par étincelle.

20 4/ Les mélanges selon la revendication 3/, renfermant de 10 à 100 parties par million en poids de composé selon la revendication 1/ ou 2/.

25 5/ La fabrication des composés selon la revendication 1/, par réaction d'un anhydride alcénylsuccinique avec une polyamine aliphatique ou avec un aminoacide aliphatique, suivie de la conversion de la fonction amine ou carboxylique terminale en fonction désirée, amide, lactame ou sel d'acide carboxylique et d'amine.